

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Patent Application of

Hideaki UEDA et al.

Group Art Unit: Unassigned

Application No.: Unassigned

Examiner: Unassigned

Filing Date: March 4, 2004

Confirmation No.: Unassigned

Title: TONER AND PRODUCTION PROCESS FOR THE SAME

SUBMISSION OF CERTIFIED COPY OF PRIORITY DOCUMENT

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

The benefit of the filing date of the following priority foreign application(s) in the following foreign country is hereby requested, and the right of priority provided in 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed.

Country: Japan

Patent Application No(s): 2003-419814

Filed: December 17, 2003

In support of this claim, enclosed is a certified copy(ies) of said foreign application(s). Said prior foreign application(s) is referred to in the oath or declaration. Acknowledgment of receipt of the certified copy(ies) is requested.

Respectfully submitted,

BURNS, DOANE, SWECKER & MATHIS, L.L.P.

P.O. Box 1404
Alexandria, Virginia 22313-1404
(703) 836-6620Date: March 4, 2004

By

Platon N. Mandros

Registration No. 22,124

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 2 月 1 7 日
Date of Application:

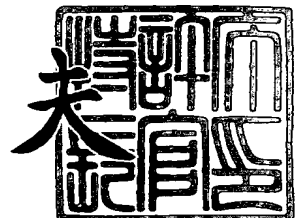
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 4 1 9 8 1 4
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 4 1 9 8 1 4]

出 願 人 コニカミノルタビジネステクノロジーズ株式会社
Applicant(s):

2 0 0 4 年 1 月 1 5 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 0 0 1 5 5

【書類名】 特許願
【整理番号】 TL04869
【提出日】 平成15年12月17日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 G03G 9/08
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都日野市さくら町 1 番地 コニカミノルタテクノロジーセン
 ター株式会社内
 【氏名】 植田 秀昭
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都日野市さくら町 1 番地 コニカミノルタテクノロジーセン
 ター株式会社内
 【氏名】 中村 光俊
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都日野市さくら町 1 番地 コニカミノルタテクノロジーセン
 ター株式会社内
 【氏名】 上田 昇
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都日野市さくら町 1 番地 コニカミノルタテクノロジーセン
 ター株式会社内
 【氏名】 藤野 泰光
【特許出願人】
 【識別番号】 303000372
 【氏名又は名称】 コニカミノルタビジネステクノロジーズ株式会社
 【代表者】 太田 義勝
【代理人】
 【識別番号】 100087572
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 松川 克明
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 009656
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0315869

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

少なくとも樹脂と着色剤とを含むコア粒子の表面に、少なくとも樹脂とワックスとを含むワックス含有樹脂微粒子と、少なくとも樹脂と着色剤とを含む着色剤含有樹脂微粒子とから選択される少なくとも 1 種の被覆用粒子が乾式下で融着されて、被覆層が形成されてなることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の静電荷像現像用トナーにおいて、上記の被覆層の表面に、樹脂微粒子からなる被覆用粒子が乾式下で融着されて、第 2 被覆層が形成されてなることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項 3】

少なくとも樹脂と着色剤とを含むコア粒子の表面に、ワックス微粒子と着色剤微粒子とから選択される少なくとも 1 種の被覆用粒子が乾式下で付着され、この上に樹脂微粒子からなる被覆用粒子が乾式下で融着されて、ワックス及び／又は着色剤を含む被覆層が形成されてなることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項 4】

請求項 1 ～ 3 の何れか 1 項に記載した静電荷像現像用トナーにおいて、全被覆層中におけるワックスの含有量が 1 ～ 5 0 重量%であることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項 5】

請求項 1 ～ 4 の何れか 1 項に記載した静電荷像現像用トナーにおいて、全被覆層中における着色剤の含有量が 0 . 5 ～ 1 5 重量%であることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項 6】

請求項 1 ～ 5 の何れか 1 項に記載した静電荷像現像用トナーにおいて、上記のコア粒子 1 0 0 重量部に対する全被覆層の重量が 3 ～ 3 0 重量部であることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項 7】

請求項 1 ～ 6 の何れか 1 項に記載した静電荷像現像用トナーにおいて、上記のコア粒子として、少なくとも樹脂と着色剤とを含む混練物を機械的に粉碎して得たものを用いたことを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項 8】

請求項 1 に記載の静電荷像現像用トナーを製造するにあたり、上記のコア粒子の表面に、少なくとも樹脂とワックスとを含むワックス含有樹脂微粒子と、少なくとも樹脂と着色剤とを含む着色剤含有樹脂微粒子とから選択される少なくとも 1 種の被覆用粒子を乾式下で融着させて、被覆層を形成することを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項 9】

請求項 3 に記載の静電荷像現像用トナーを製造するにあたり、上記のコア粒子の表面に、ワックス微粒子と着色剤微粒子とから選択される少なくとも 1 種の被覆用粒子を乾式下で付着させた後、この上に樹脂微粒子からなる被覆用粒子を乾式下で融着させて、ワックス及び／又は着色剤を含む被覆層を形成することを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。

【書類名】明細書**【発明の名称】** 静電荷像現像用トナー及びその製造方法**【技術分野】****【0001】**

この発明は、複写機やプリンター等の画像形成装置において、感光体に形成された静電荷像を現像するのに使用する静電荷像現像用トナー及びその製造方法に係り、特に少なくとも樹脂と着色剤とを含むコア粒子の表面が被覆層によって被覆された静電荷像現像用トナー及びその製造方法に関するものである。

【背景技術】**【0002】**

従来より、複写機やプリンター等の画像形成装置においては、感光体に形成された静電荷像を現像するのに静電荷像現像用トナーが使用されている。

【0003】

そして、このような静電荷像現像用トナーを製造するにあたっては、樹脂中に着色剤やワックス等の添加剤を加え、これを加熱溶解させて混練し、この混練物を冷却させた後、これを粉砕して所定の粒径になった静電荷像現像用トナーを製造する粉砕法が広く用いられている。

【0004】

また、近年においては、上記のような画像形成装置において省電力化等を図るため、記録媒体に形成されたトナー像が低温で適切に定着されるようにしたり、オイルを使用しないで適切に定着されるようにしたり、また十分な画像濃度が得られるようにするため、上記のような静電荷像現像用トナーにワックスや着色剤を多く添加することが必要になった。

【0005】

しかし、上記のような粉砕法によって静電荷像現像用トナーを製造する場合、トナーにワックスや着色剤を多く添加すると、トナーの表面に露出するワックスや着色剤の量が多くなって、トナーの帯電性能等が大きく低下するという問題があった。

【0006】

また、最近においては、静電荷像現像用トナーを製造する方法として、懸濁重合法、乳化分散法、乳化重合凝集法等の湿式中での造粒法が注目されている。

【0007】

しかし、このように湿式中での造粒法によってトナーを製造した場合、不良品を再製することが困難であり、コストが高くつくという問題があり、またこのようにして静電荷像現像用トナーを製造する場合においても、ワックスや着色剤を多く添加させると、トナーの表面に露出するワックスや着色剤の量が多くなって、トナーの帯電性能等が大きく低下するという問題があった。

【0008】

このため、近年においては、樹脂や着色剤等を含有するコア粒子の表面に、塩析／融着法等を用い、湿式下において樹脂粒子を融着させて被覆層を形成することが提案されている（例えば、特許文献1，2参照。）。

【0009】

しかし、このよう塩析／融着法等を用い、湿式下においてコア粒子の表面に樹脂粒子を融着させて被覆層を形成した場合、トナーに水分や分散剤等が残留し、これによってトナーの帯電性能が低下したり、また上記の被覆層によってワックスや着色剤の機能が抑制され、トナーの定着性が低下したり、十分な画像濃度が得られなくなる等の問題があった。

【特許文献1】 特開 2002-116574 号公報**【特許文献2】** 特開 2002-229251 号公報**【発明の開示】****【発明が解決しようとする課題】****【0010】**

この発明は、複写機やプリンター等の画像形成装置において、感光体に形成された静電荷像を現像するのに使用する静電荷像現像用トナーにおける上記のような様々な問題を解決することを課題とするものである。

【0011】

すなわち、この発明においては、着色剤やワックス等がトナー粒子の表面に多く露出したり、トナーに水分や分散剤等が残留するのを防止し、トナーの帯電性能が低下するのを抑制することを目的としている。

【0012】

また、この発明においては、トナーに添加されたワックスや着色剤の機能が十分に発揮されて、トナーの定着性が向上されると共に、十分な画像濃度を有する画像が得られるようにすることを目的としている。

【課題を解決するための手段】

【0013】

この発明における第1の静電荷像現像用トナーにおいては、上記のような課題を解決するため、少なくとも樹脂と着色剤とを含むコア粒子の表面に、少なくとも樹脂とワックスとを含むワックス含有樹脂微粒子と、少なくとも樹脂と着色剤とを含む着色剤含有樹脂微粒子とから選択される少なくとも1種の被覆用粒子を乾式下で融着させて、被覆層を形成している。

【0014】

また、上記第1の静電荷像現像用トナーにおいては、上記の被覆層の表面に、樹脂微粒子からなる被覆用粒子を乾式下で融着させて、第2被覆層を形成することが好ましい。

【0015】

また、この発明における第2の静電荷像現像用トナーにおいては、上記のような課題を解決するため、少なくとも樹脂と着色剤とを含むコア粒子の表面に、ワックス微粒子と着色剤微粒子とから選択される少なくとも1種の被覆用粒子を乾式下で付着させ、この上に樹脂微粒子からなる被覆用粒子を乾式下で融着させて、ワックス及び／又は着色剤を含む被覆層を形成している。

【0016】

また、上記の第1の静電荷像現像用トナーを製造するにあたっては、上記のコア粒子の表面に、少なくとも樹脂とワックスとを含むワックス含有樹脂微粒子と、少なくとも樹脂と着色剤とを含む着色剤含有樹脂微粒子とから選択される少なくとも1種の被覆用粒子を乾式下で融着させて、第1被覆層を形成する。

【0017】

また、上記の第2の静電荷像現像用トナーを製造するにあたっては、上記のコア粒子の表面に、ワックス微粒子と着色剤微粒子とから選択される少なくとも1種の被覆用粒子を乾式下で付着させた後、この上に樹脂微粒子からなる被覆用粒子を乾式下で融着させて、ワックス及び／又は着色剤を含む被覆層を形成する。

【発明の効果】

【0018】

この発明における第1の静電荷像現像用トナーにおいては、上記のように少なくとも樹脂と着色剤とを含むコア粒子の表面に、乾式下において、少なくとも樹脂とワックスとを含むワックス含有樹脂微粒子と、少なくとも樹脂と着色剤とを含む着色剤含有樹脂微粒子とから選択される少なくとも1種の被覆用粒子を融着させて被覆層を形成しているため、トナーに水分や分散剤等が残留するのが抑制され、トナーの帯電性能が低下するのが防止される。

【0019】

また、この第1の静電荷像現像用トナーにおいては、上記の被覆層に、ワックス含有樹脂微粒子におけるワックスや着色剤含有樹脂微粒子における着色剤が含有されるため、この被覆層に含有されるワックスによってトナーの定着性が向上すると共に、この被覆層に含有される着色剤によって十分な画像濃度を有する画像が得られるようになる。

【0020】

また、上記の第1の静電荷像現像用トナーにおいて、上記の被覆層の表面に、樹脂微粒子からなる被覆用粒子を乾式下で融着させて第2被覆層を形成すると、上記の被覆層に含有されたワックスや着色剤がトナーの表面に露出するのが抑制され、トナーの帯電性能等が低下するのがさらに防止されるようになる。

【0021】

この発明における第2の静電荷像現像用トナーにおいては、上記のように少なくとも樹脂と着色剤とを含むコア粒子の表面に、ワックス微粒子と着色剤微粒子とから選択される少なくとも1種の被覆用粒子を乾式下で付着させ、この上に樹脂微粒子からなる被覆用粒子を乾式下で融着させて、ワックス及び／又は着色剤を含む被覆層を形成しているため、上記の第1の静電荷像現像用トナーと同様に、トナーに水分や分散剤等が残留するのが抑制されて、トナーの帯電性能が低下するのが防止される。

【0022】

また、この第2の静電荷像現像用トナーにおいても、上記の第1の静電荷像現像用トナーと同様に、被覆層にワックスや着色剤が含有されているため、この被覆層に含有されるワックスによってトナーの定着性が向上されると共に、この被覆層に含有される着色剤によって十分な画像濃度を有する画像が得られるようになる。

【0023】

さらに、この第2の静電荷像現像用トナーにおいては、上記のようにコア粒子の表面に、ワックス微粒子と着色剤微粒子とから選択される少なくとも1種の被覆用粒子を付着させた後、この上に樹脂微粒子からなる被覆用粒子を乾式下で融着させて被覆層を形成しているため、ワックスや着色剤がトナーの表面に露出するのが抑制され、トナーの帯電性能等が低下するのがさらに防止されるようになる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0024】

以下、この発明の実施形態に係る静電荷像現像用トナー及びその製造方法について説明する。

【0025】

この発明の実施形態に係る第1の静電荷像現像用トナーにおいては、少なくとも樹脂と着色剤とを含むコア粒子の表面に、乾式下において、少なくとも樹脂とワックスとを含むワックス含有樹脂微粒子と、少なくとも樹脂と着色剤とを含む着色剤含有樹脂微粒子とから選択される少なくとも1種の被覆用粒子を融着させて被覆層を形成している。

【0026】

また、この第1の静電荷像現像用トナーにおいては、上記の被覆層の表面に、樹脂微粒子からなる被覆用粒子を乾式下で融着させて、第2被覆層を形成することが好ましい。

【0027】

この発明の実施形態に係る第2の静電荷像現像用トナーにおいては、少なくとも樹脂と着色剤とを含むコア粒子の表面に、ワックス微粒子と着色剤微粒子とから選択される少なくとも1種の被覆用粒子を乾式下で付着させ、この上に樹脂微粒子からなる被覆用粒子を乾式下で融着させて、ワックス及び／又は着色剤を含む被覆層を形成している。

【0028】

ここで、上記の第1及び第2の静電荷像現像用トナーにおいて、前記の被覆層中に含有させるワックスの量が少ないと、トナーの定着性を向上させることができなくなる一方、ワックスの量が多くなりすぎると、トナーが凝集しやすくなると共にトナーの帯電性が低下する。このため、全被覆層中におけるワックスの量を1～50重量%にすることが好ましい。なお、上記の第1の静電荷像現像用トナーのように、コア粒子の表面に、ワックスを含むワックス含有樹脂微粒子を融着させて第1被覆層を形成する場合には、この第1被覆層中におけるワックスの量を1～10重量%にすることが好ましい。また、この第1の静電荷像現像用トナーにおいて、上記の被覆層の表面に樹脂微粒子からなる被覆用粒子を融着させて第2被覆層を形成する場合には、全被覆層中におけるワックスの量を1～20

重量%にすることが好ましい。また、上記の第2の静電荷像現像用トナーのように、コア粒子の表面にワックス微粒子を付着させ、この上に樹脂微粒子からなる被覆用粒子を融着させて、ワックスを含む被覆層を形成する場合には、この被覆層中におけるワックスの量を5～50重量%にすることが好ましい。

【0029】

また、上記の第1及び第2の静電荷像現像用トナーにおいて、前記の被覆層中に含有させる着色剤の量が少ないと、画像濃度を十分に高めることが困難になる一方、着色剤の量が多くなりすぎると、トナーの帯電性能が低下する。このため、全被覆層中における着色剤の量を0.5～15重量%にすることが好ましい。

【0030】

また、上記の第1及び第2の静電荷像現像用トナーにおいて、上記のようにコア粒子の表面に被覆層を形成するにあたり、被覆層の量が少ないと、トナーが割れ易くなったり、凝集しやすくなったり、トナーの帯電性や環境安定性を高めることが困難になる一方、被覆層の量が多くなりすぎると、トナーの生産性等が悪くなる。このため、コア粒子100重量部に対する全被覆層の量を3～30重量部にすることが好ましい。

【0031】

ここで、上記のコア粒子に用いる樹脂としては、例えば、(メタ)アクリル酸エステル系樹脂や芳香族ビニル系樹脂等のラジカル重合型樹脂、ポリエステル系樹脂等の縮重合型樹脂を用いることができる。

【0032】

ここで、上記のラジカル重合型樹脂を得るに用いるラジカル重合性単量体としては、例えば、芳香族系ビニル単量体、(メタ)アクリル酸エステル系単量体、ビニルエステル系単量体、ビニルエーテル系単量体、モノオレフィン系単量体、ジオレフィン系単量体、ハロゲン化オレフィン系単量体等を使用することができる。また、上記のコア粒子を湿式中での造粒法によって製造する場合においては、コア粒子における樹脂微粒子の分散安定性を高めるために、酸性基を有するラジカル重合性単量体を使用することが好ましい。

【0033】

そして、上記の芳香族系ビニル単量体としては、例えば、スチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-メトキシスチレン、*p*-フェニルスチレン、*p*-クロロスチレン、*p*-エチルスチレン、*p*-*n*-ブチルスチレン、*p*-*t*-ブチルスチレン、*p*-*n*-ヘキシルスチレン、*p*-*n*-オクチルスチレン、*p*-*n*-ノニルスチレン、*p*-*n*-デシルスチレン、*p*-*n*-ドデシルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、3,4-ジクロロスチレン等のスチレン系単量体及びその誘導体を用いることができる。

【0034】

また、上記の(メタ)アクリル酸エステル系単量体としては、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル、 β -ヒドロキシアクリル酸エチル、 γ -アミノアクリル酸プロピル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル等を用いることができる。

【0035】

また、上記のビニルエステル系単量体としては、例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ベンゾエ酸ビニル等を用いることができる。

【0036】

また、上記のビニルエーテル系単量体としては、例えば、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル、ビニルフェニルエーテル等を用いることができる。

【0037】

また、上記のモノオレフィン系単量体としては、例えば、エチレン、プロピレン、イソブチレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン等を用いることができる。

【0038】

また、上記のジオレフィン系単量体としては、例えば、ブタジエン、イソプレン、クロロプレン等を用いることができる。

【0039】

また、上記のハロゲン化オレフィン系単量体としては、例えば、塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル等を用いることができる。

【0040】

また、上記の酸性基を有するラジカル重合性単量体としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、ケイ皮酸、マレイン酸モノブチルエステル、マレイン酸モノオクチルエステル等のカルボン酸基含有単量体；スチレンスルホン酸、アリルスルホコハク酸、アリルスルホコハク酸オクチル等のスルホン酸基含有単量体を用いることができ、また酸性基を有するラジカル重合性単量体の全部又は一部は、ナトリウムやカリウム等のアルカリ金属塩又はカルシウム等のアルカリ土類金属塩の構造であってもよい。

【0041】

また、トナーの耐ストレス性等の特性を改良するために、ラジカル重合性の架橋剤を添加して、前記の各ラジカル重合性単量体と共重合させることも可能である。ここで、このようなラジカル重合性の架橋剤としては、例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、ジビニルエーテル、ジエチレングリコールメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、フタル酸ジアリル等の不飽和結合を2個以上有する化合物を用いることができる。

【0042】

また、コア粒子に用いる上記の縮重合型樹脂樹脂のポリエステル系樹脂としては、多価アルコール成分と多価カルボン酸成分を重縮合させて得られるポリエステル樹脂を使用することができる。

【0043】

ここで、上記の多価アルコール成分において、2価アルコール成分としては、例えば、ポリオキシプロピレン(2, 2)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(3, 3)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(6)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシエチレン(2, 0)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン等のビスフェノールAアルキレンオキサイド付加物；エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールA等を用いることができる。また、3価以上のアルコール成分としては、例えば、ソルビトール、1, 2, 3, 6-ヘキサントール、1, 4-ソルビタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、1, 2, 4-ブタントリオール、1, 2, 5-ペンタントリオール、グリセロール、2-メチルプロパントリオール、2-メチル-1, 2, 4-ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1, 3, 5-トリヒドロキシメチルベンゼン等を用いることができる。

【0044】

一方、上記の多価カルボン酸成分において、2価のカルボン酸成分としては、例えば、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸、グルタコン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、シクロヘキサジカルボン酸、コハク酸、アジピン酸、セバチン酸

、アゼライン酸、マロン酸、*n*-ドデセニルコハク酸、イソドデセニルコハク酸、*n*-ドデシルコハク酸、イソドデシルコハク酸、*n*-オクテニルコハク酸、イソオクテニルコハク酸、*n*-オクチルコハク酸、イソオクチルコハク酸及びこれらの無水物又は低級アルキルエステル等を用いることができる。また、3価以上のカルボン酸成分としては、例えば、1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸（トリメリット酸）、1, 2, 5-ベンゼントリカルボン酸、2, 5, 7-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4-ブタントリカルボン酸、1, 2, 5-ヘキサントリカルボン酸、1, 3-ジカルボキシル-2-メチル-2-メチレンカルボキシプロパン、1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸、テトラ（メチレンカルボキシ）メタン、1, 2, 7, 8-オクタンテトラカルボン酸、ピロメリット酸、エンポール三量体酸及びこれらの無水物又は低級アルキルエステル等を用いることができる。

【0045】

また、上記のポリエステル系樹脂のモノマーと、前記のビニル系樹脂のモノマーと、ビニル系樹脂のモノマー及びポリエステル系樹脂のモノマーの両方のモノマーと反応するモノマーとの混合物を用い、同一容器中でポリエステル樹脂を得る縮重合反応と、ビニル系樹脂を得るラジカル重合反応とを同時に行わせて得られた樹脂を使用することもできる。

【0046】

ここで、これら両方の樹脂のモノマーと反応するモノマーとしては、縮重合反応し得るカルボキシ基と、ラジカル重合反応し得るビニル基とを有するモノマーを用いることができ、例えば、フマル酸、マレイン酸、アクリル酸、メタクリル酸等を用いることができる。

【0047】

また、上記のポリエステル系樹脂としては、トナーの定着性を高めるために、数平均分子量 (M_n) が 1,000~10,000 のものを用いることが好ましく、さらにシャープメルトの特性を付与する上で、重量平均分子量 (M_w) / 数平均分子量 (M_n) が 2.0~8.0 のものを用いることが好ましい。また、トナーにおける低温定着性を高めるためには、ガラス転移温度 (T_g) が 55~80℃、軟化点 (T_m) が 100~130℃ のものを用いることが好ましい。

【0048】

また、上記のコア粒子に含有させる着色剤としては、従来から一般に使用されている公知の顔料を使用することができ、例えば、カーボンブラック、アニリンブルー、カルコイルブルー、クロムイエロー、ウルトラマリンブルー、デュボンオイルレッド、キノリンイエロー、メチレンブルークロリド、銅フタロシアニン、マラカイトグリーンオキサレート、ランプブラック、ローズベンガル、C. I. ピグメント・レッド 48:1、C. I. ピグメント・レッド 122、C. I. ピグメント・レッド 57:1、C. I. ピグメント・レッド 184、C. I. ピグメント・イエロー 97、C. I. ピグメント・イエロー 12、C. I. ピグメント・イエロー 17、C. I. ソルベント・イエロー 162、C. I. ピグメント・イエロー 180、C. I. ピグメント・イエロー 185、C. I. ピグメント・ブルー 15:1、C. I. ピグメント・ブルー 15:3 等を用いることができる。

【0049】

また、上記のコア粒子においては、上記の着色剤の他に、ワックスや帯電制御剤や磁性粉等を含有させることも可能である。

【0050】

ここで、ワックスとしては、トナーにおいて一般に使用されている公知のワックスを使用することができ、例えば、低分子量ポリエチレンワックスや低分子量ポリプロピレンワックス等のポリオレフィン系ワックス、カルナウバワックスやライスワックス等の天然ワックス、モンタンワックス、フィッシュアトロブシュワックス、パラフィン系ワックス等を使用することができる。なお、上記の樹脂としてポリエステル系樹脂を用いる場合には、ワックスの分散性を向上させる点から、酸化型のワックスを用いることが好ましい。

【0051】

また、帯電制御剤としては、従来から静電荷像現像用トナーの分野で帯電性を制御するために添加されている公知の帯電制御剤を使用することができ、例えば、フッ素系界面活性剤、サリチル酸金属錯体、アゾ系金属化合物のような含金属染料、マレイン酸を単量体成分として含む共重合体からなる高分子酸、第4級アンモニウム塩、ニグロシン等のアジン系染料、カーボンブラック等を使用することができる。

【0052】

そして、上記のコア粒子を製造するにあたっては、上記の樹脂と着色剤と必要に応じて上記のワックスや帯電制御剤等の添加剤とを加え、これらを加熱溶解させて混練し、この混練物を冷却させた後、これを粉碎させる粉碎法によって製造する他、懸濁重合法、乳化分散法、乳化重合凝集法等の湿式中での造粒法で製造することもできる。なお、このコア粒子に水分や分散剤等が残留してトナーの帯電性能が低下するのを抑制するためには、このコア粒子を上記の粉碎法によって製造することが好ましい。

【0053】

ここで、コア粒子を上記の粉碎法によって製造するにあたっては、上記のように樹脂と着色剤と必要に応じてワックスや帯電制御剤等の添加剤とを、ヘンシェルミキサー（三井鉱山社製）等の混合機を用いて混合させる。なお、この場合、樹脂と着色剤とを含むマスターバッチを調整し、このマスターバッチに樹脂と上記のワックスや帯電制御剤等の添加剤を加えて均一に混合させることもできる。

【0054】

そして、上記の混合物を二軸混練押出機等の混練機を用いて溶解・混練して、樹脂中に着色剤やワックス等を分散させ、これを冷却させて混練物を固化させる。

【0055】

次いで、このように固化された混練物をジェット粉碎機 2 0 0 A F G（ホソカワミクロン社製）等の粉碎機を用いて粉碎し、その後、この粉碎物を風力分級装置 1 0 0 A T P（ホソカワミクロン社製）等の分級装置を用いて分級し、所定の粒径になったコア粒子を得るようにする。

【0056】

一方、上記のコア粒子の表面に被覆層を形成するのに使用する被覆用粒子としては、前記のように少なくとも樹脂とワックスとを含むワックス含有樹脂微粒子と、少なくとも樹脂と着色剤とを含む着色剤含有樹脂微粒子と、ワックスや着色剤を含まない樹脂微粒子と、ワックス微粒子と、着色剤微粒子とが用いられる。なお、上記のワックス含有樹脂微粒子において、さらに着色剤等の添加剤を含有させ、また上記の着色剤含有樹脂微粒子において、さらにワックス等の添加剤を含有させることも可能である。

【0057】

ここで、上記の被覆用粒子に用いる樹脂としては、上記のコア粒子の場合と同様の樹脂を使用することができ、また上記のワックス含有樹脂微粒子に含有させるワックスや、着色剤含有樹脂微粒子に含有させる着色剤としても、上記のコア粒子の場合と同様のワックスや着色剤を用いることができる。

【0058】

そして、このような被覆用粒子をコア粒子の表面に付着させ、これを融着させて被覆層を形成するにあたり、このような被覆用粒子がコア粒子の表面に均一に付着されるようにするためには、この被覆用粒子としては重量平均粒径が 5 0 ～ 5 0 0 n m の範囲のものをを用いることが好ましい。

【0059】

また、上記のワックス含有樹脂微粒子や着色剤含有樹脂微粒子からなる被覆用粒子を製造するにあたっては、上記のコア粒子の場合と同様に、粉碎法や、懸濁重合法、乳化分散法、乳化重合凝集法等の湿式中での造粒法で製造することができ、特に、粒径の制御が容易に行えると共に、上記のような小粒径のものにおいてもワックスや着色剤を十分に含有させることができる湿式中での造粒法で製造することが好ましい。

【0060】

ここで、上記のワックス含有樹脂微粒子や着色剤含有樹脂微粒子を乳化重合凝集法で製造する場合には、例えば、ワックスや着色剤を含む微粒子の周囲に乳化重合による樹脂層を設けて2層構造にしたり、乳化重合により芯となる樹脂微粒子を形成し、この樹脂微粒子の周囲にワックスや着色剤を含む層を形成し、さらにその周囲に乳化重合による樹脂層を設けて3層構造にすることができる。そして、このようにしてワックス含有樹脂微粒子や着色剤含有樹脂微粒子を製造すると、その粒径分布を狭くすることができると共に、ワックスや着色剤を多く含有させることもできる。

【0061】

また、上記のワックス含有樹脂微粒子や着色剤含有樹脂微粒子を乳化分散法で製造する場合には、例えば、樹脂とワックスや着色剤を溶剤に溶かし、これを水系媒体中で乳化分散させて、その後、分散粒子から溶剤を除去させて製造することができる。

【0062】

また、上記のワックス含有樹脂微粒子や着色剤含有樹脂微粒子を製造するにあたっては、水酸基やカルボキシル基等の親水性基を有する樹脂をワックスや着色剤と一緒に水系媒体中で乳化分散させて造粒することもできる。

【0063】

一方、前記の第2の静電荷像現像用トナーにおいて用いるワックス微粒子や着色剤微粒子からなる被覆用粒子を得るにあたっては、ビーズミルやコロイドミルや乳化分散機等を用い、水系媒体中において前記のワックスや着色剤に高圧せん断力を加え、これらを分散させて製造することができる。

【0064】

そして、前記の第1の静電荷像現像用トナーを製造するにあたっては、例えば、上記のコア粒子の表面に、上記のワックス含有樹脂微粒子や着色剤含有樹脂微粒子からなる被覆用粒子を機械的衝撃力や乾式メカノケミカル法によって乾式下で均一に固定化させた後、熱処理によりこのように付着された被覆用粒子を融着させて被覆層を形成することができる。

【0065】

また、この第1の静電荷像現像用トナーにおいて、上記の被覆層の表面に第2被覆層を形成するにあたっては、例えば、上記の被覆層の表面に、樹脂微粒子からなる被覆用粒子を機械的衝撃力や乾式メカノケミカル法によって乾式下で均一に固定化させた後、熱処理によりこのように付着された被覆用粒子を融着させて第2被覆層を形成することができる。

【0066】

また、前記の第2の静電荷像現像用トナーを製造するにあたっては、例えば、上記のコア粒子の表面に、上記のワックス微粒子や着色剤微粒子からなる被覆用粒子を機械的衝撃力や乾式メカノケミカル法によって乾式下で均一に固定化させた後、さらにこの上に、樹脂微粒子からなる被覆用粒子を機械的衝撃力や乾式メカノケミカル法によって乾式下で均一に固定化させ、その後、熱処理によりこれらを融着させて被覆層を形成することができる。

【0067】

ここで、上記のように被覆用粒子を機械的衝撃力により固定化させるにあたっては、例えば、ハイブリダイザーNHS-1（奈良機械製作所社製）、コスモシステム（川崎重工業社製）等を用いることができる。

【0068】

また、上記のように被覆用粒子を乾式メカノケミカル法により固定化させるにあたっては、例えば、メカノフュージョンシステム（ホソカワミクロン社製）、メカノミル（岡田精工社製）等を用いることができる。

【0069】

また、上記のように熱処理により被覆用粒子を融着させて被覆層を形成するにあたって

は、例えば、サーフェージングシステム SF-3 型（日本ニューマチック社製）等を用いることができる。なお、このように被覆用粒子を融着させて被覆層を形成する場合において、この熱処理によりトナーを球形化させ、その円形度を 0.93~0.99 にすることが好ましい。

【0070】

また、上記の各実施形態における静電荷像現像用トナーに対しては、外添処理を施すことも可能であり、このような外添剤としては、例えば、トナーの流動性を調整するのに使用されている公知の無機微粒子を使用することができる。

【0071】

そして、このような無機微粒子としては、例えば、炭化ケイ素、炭化ホウ素、炭化チタン、炭化ジルコニウム、炭化ハフニウム、炭化バナジウム、炭化タンタル、炭化ニオブ、炭化タングステン、炭化クロム、炭化モリブデン、炭化カルシウム、ダイヤモンドカーボンラクトム等の各種炭化物；窒化ホウ素、窒化チタン、窒化ジルコニウム等の各種窒化物；ホウ化ジルコニウム等の各種ホウ化物；酸化チタン、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、酸化銅、酸化アルミニウム、シリカ、コロイダルシリカ等の各種酸化物；チタン酸カルシウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸ストロンチウム等の各種チタン酸化合物；二硫化モリブデン等の硫化物、フッ化マグネシウム、フッ化炭素等の各種フッ化物；ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウム等の各種金属石鹸；滑石、ベントナイト等の各種非磁性無機微粒子を単独あるいは組み合わせて用いることができる。

【0072】

また、後処理剤における付着性を制御するため、上記のシリカ、酸化チタン、アルミナ、酸化亜鉛等については、シランカップリング剤、チタネート系カップリング剤、シリコーンオイル、シリコーンワニス等の従来から使用されている疎水化処理剤や、フッ素系シランカップリング剤又はフッ素系シリコーンオイルや、アミノ基や第4級アンモニウム塩基を有するカップリング剤や、変性シリコーンオイル等の処理剤を用いて表面処理したものを好ましい。

【0073】

なお、上記の無機微粒子としては、その平均1次粒径が5~100nm、好ましくは10~50nm、より好ましくは20~40nmのものを用いるようにする。これは、このような粒径の無機微粒子を使用することによって、トナーの付着応力を有効に制御できるためである。

【0074】

また、トナーにこのような無機微粒子を添加させる量をG（重量%）、上記のトナー粒子の体積平均粒径をD50（ μm ）とした場合、トナーにおける流動性等の効果を高めるため、D50×Gの値が4~14、好ましくは5~13.5、より好ましくは6~13の範囲になるようにする。

【0075】

また、外添剤としては、上記のような無機微粒子の他に、有機微粒子を外添させることもできる。

【0076】

ここで、このような有機微粒子としては、乳化重合法、ソープフリー乳化重合法、非水分散重合法等の湿式重合法、気相法等により造粒した、スチレン系、（メタ）アクリル系、ベンゾグアナミン、メラミン、テトラフルオロエチレン、シリコーン、ポリエチレン、ポリプロピレン等の微粒子を、クリーニング助剤等の目的で添加させることができる。

【0077】

なお、上記の各実施形態の静電荷像現像用トナーは、フルカラー画像形成装置において使用される各色のカラートナーとしても、モノクロ画像形成装置において使用されるモノクロトナーとして使用することができる。

【0078】

ここで、各実施形態における静電荷像現像用トナーにおいては、良好な帯電環境安定性を維持しながら、十分な転写性が得られるため、フルカラー画像形成装置において使用される各色のカラートナーとして使用した場合、形成される画像に中抜けが発生するのを有効に抑制することができる。

【0079】

また、この発明における静電荷像現像用トナーにおいては、上記のように良好な帯電環境安定性を維持しながら十分な転写性が得られるため、どのようなタイプの定着装置を有する画像形成装置にも使用することができ、例えば、ローラ等の定着部材に塗布される離型用オイルの量が低減されたタイプの定着装置、すなわち離型用オイルの塗布量が 4 mg/m^2 以下の定着装置や、離型用オイルを塗布しないタイプの定着装置を用いた画像形成装置においても、形成される画像に中抜けが発生するのを有効に抑制することができる。

【0080】

また、この発明における静電荷像現像用トナーは、キャリアを使用しない1成分現像剤として使用することも、キャリアと一緒に用いる2成分現像剤として使用することもできる。

【実施例】

【0081】

以下、この発明の実施例に係る静電荷像現像用トナー及びその製造方法について具体的に説明すると共に、比較例を挙げ、この発明の実施例における静電荷像現像用トナーが優れていることを明らかにする。

【0082】

実施例1～10及び比較例1～3の各静電荷像現像用トナーを製造するにあたり、下記のようにして調製した被覆用粒子A1～A7を用いるようにした。

【0083】

(被覆用粒子A1の調製)

攪拌装置と加熱冷却装置と濃縮装置と原料・助剤仕込み装置とを備えた反応フラスコに、イオン交換水700重量部にドデシルスルホン酸ナトリウムを2.0重量部溶解させた溶液を加え、窒素気流中において200rpmの攪拌速度で攪拌しながら80℃に昇温させた。

【0084】

そして、この溶液にイオン交換水40重量部に過硫酸カリウムを5重量部溶解させた溶液を添加し、温度を75℃にした後、これにスチレンが64.0重量部、n-ブチルアクリレートが32.5重量部、メタクリル酸が3.5重量部、n-オクチルメルカプタンが1.0重量部の割合になった単量体混合液を30分かけて滴下し、これを75℃の温度条件で重合させて、第1ラテックスを得た。

【0085】

また、別の反応フラスコに、スチレンが60.0重量部、n-ブチルアクリレートが36.5重量部、メタクリル酸が3.5重量部、n-オクチルメルカプタンが1.0重量部の割合になった単量体混合液を加えると共に、ポリエステルワックス（WEP-5：日本油脂社製）を14.0重量部の割合で加えて、これを85℃に加熱してワックスが溶解された単量体混合液を調製した。

【0086】

また、さらに別の反応フラスコに、イオン交換水540重量部にドデシルスルホン酸ナトリウムを0.3重量部溶解させた溶液を加え、これを80℃に昇温させた後、これに上記の第1ラテックスを固形分換算で5.6重量部加え、さらに上記のワックスが溶解された単量体混合液を加え、これをホモジナイザー（TKホモミキサー：特殊機化工業社製）により混合分散させて乳化液を調製した。

【0087】

次いで、この乳化液に、イオン交換水50重量部に過硫酸カリウムを1重量部溶解させた溶液と、イオン交換水150重量部とを添加し、これを80℃に昇温し3時間重合させ

て、ワックスが含有された第2ラテックスを得た。

【0088】

そして、この第2ラテックスに、イオン交換水40重量部に過硫酸カリウムを1.5重量部溶解させた溶液を添加し、これを80℃に昇温させた後、これにスチレンが60.0重量部、*n*-ブチルアクリレートが19.0重量部、メタクリル酸が3.0重量部、*n*-オクチルメルカプタンが2.1重量部の割合になった単量体混合液を30分かけて滴下し、これを80℃の温度条件で2時間重合させた後、これを30℃まで冷却させて、ワックスが含有された第3ラテックスを得た。

【0089】

次いで、この第3ラテックスを水洗した後、噴霧乾燥させてからなるワックスが含有された樹脂微粒子からなる被覆用粒子A1を得た。なお、この被覆用粒子A1におけるワックス含有量は6.9重量%であり、個数平均粒径は230nmであった。ここで、上記の個数平均粒径は動的光散乱粒度分布測定装置(ELS-800:大塚電子工業社製)を用いて測定した値である。

【0090】

(被覆用粒子A2の調製)

ソープフリー乳化重合法によりスチレンとブチルアクリレートのモノマーの重量比が50:50になったスチレン-アクリル共重合体のラテックスを得、このラテックスを水洗した後、これを噴霧乾燥させて、樹脂微粒子だけからなる被覆用粒子A2を得た。なお、この被覆用粒子A2は、ガラス転移温度 T_g が63℃、軟化点 T_m が135℃であり、上記の個数平均粒径は200nmであった。

【0091】

なお、ガラス転移温度 T_g については、示差走査熱量計(DSC-200:セイコー電子社製)を用い、測定すべき資料10mgを精密に秤量してアルミニウムパンに入れ、一方、リファレンスとしてアルミナをアルミニウムパンに入れたものを用い、昇温速度30℃/minで常温から200℃まで昇温させた後、これを冷却し、昇温速度10℃/minで20~120℃の間で測定を行い、この昇温過程で30~90℃の範囲におけるメイン吸熱ピークのショルダー値をガラス転移温度 T_g とした。

【0092】

また、軟化点 T_m については、フローテスター(CFT-500:島津製作所社製)を用い、測定する試料1.0gを秤量し、直径1.0mm×長さ1.0mmのダイを使用し、昇温速度3.0℃/min、予熱時間180秒、加重30kg、測定温度範囲60~180℃の条件で測定を行い、上記の試料が1/2流出したときの温度を軟化点 T_m とした。

【0093】

(被覆用粒子A3の調製)

90℃に加熱した水中に、ガラス転移温度 T_g が61℃の自己分散型ポリエステル樹脂(バイロナルMD-1245:東洋紡社製)を固形分が10重量部になるように分散させ、これに着色剤として染料C.I.ダイレクトブルー199を5重量部加えて染色し、このように染色された粒子を水洗し、噴霧乾燥させて、青色に着色された樹脂微粒子からなる被覆用粒子A3を得た。なお、この被覆用粒子A3の個数平均粒径は185nmであり、また着色前後における重量変化から求めた被覆用粒子A3における着色剤の含有量は10重量%であった。

【0094】

(被覆用粒子A4の調製)

蒸留水を680重量部、軟化点 T_m が107℃のエチレンホモポリマー(ポリワックス850:東洋ペトロライト社製)を180重量部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(ネオゲンSC:第一工業製薬社製)を17重量部の割合で混合し、これを乳化分散機(クリアミックス:エム・テクニク社製)により、高圧せん断をかけて乳化分散させて、ワックス微粒子の分散液を得た。

【0095】

そして、このワックス微粒子を水洗し、凍結乾燥させた後、これを解砕してワックス微粒子からなる被覆用粒子A4を得た。なお、この被覆用粒子A4の個数平均粒径は110nmであった。

【0096】

(被覆用粒子A5の調製)

シアン着色剤のC. I. ピグメントブルー15-3(東洋インキ社製)を蒸留水にビーズミルを用いて分散させ、固形分が17重量%の着色剤微粒子分散液を得た。

【0097】

そして、この着色剤微粒子分散液を噴霧乾燥させた後、これを解砕して着色剤微粒子からなる被覆用粒子A5を得た。なお、この被覆用粒子A5の個数平均粒径は103nmであった。

【0098】

(被覆用粒子A6の調製)

この被覆用粒子A6においては、上記の被覆用粒子A1の場合と同様にして第1ラテックスを得た。

【0099】

そして、別の反応フラスコに、スチレンが60.0重量部、n-ブチルアクリレートが36.5重量部、メタクリル酸が3.5重量部、n-オクチルメルカプタンが1.0重量部の割合になった単量体混合液を加えると共に、ポリエステルワックス(WEP-5:日本油脂社製)を10.0重量部の割合で加え、これを85℃に加熱してワックスが溶解された単量体混合液を調製した。

【0100】

また、さらに別の反応フラスコに、イオン交換水540重量部にドデシルスルホン酸ナトリウムを0.3重量部溶解させた溶液を加え、これを80℃に昇温させた後、これに上記の第1ラテックスを固形分換算で5.6重量部加えると共に着色剤としてC. I. ピグメントブルー15-3(東洋インキ社製)を4重量部加え、さらに上記のワックスが溶解された単量体混合液を加え、これをホモジナイザー(TKホモミキサー:特殊機化工業社製)により混合分散させて乳化液を調製した。

【0101】

次いで、この乳化液に、イオン交換水50重量部に過硫酸カリウムを1重量部溶解させた溶液と、イオン交換水150重量部とを添加し、これを80℃に昇温して3時間重合させ、ワックスと着色剤とが含有された第2ラテックスを得た。

【0102】

その後は、上記の被覆用粒子A1の場合と同様にして、ワックスと着色剤とが含有された樹脂微粒子からなる被覆用粒子A6を得た。なお、この被覆用粒子A6におけるワックス含有量は5.0重量%、着色剤含有量は2.0重量%であり、個数平均粒径は210nmであった。

【0103】

(被覆用粒子A7の調製)

この被覆用粒子A6においては、上記の被覆用粒子A1の場合と同様にして第1ラテックスを得た。

【0104】

そして、別の反応フラスコに、スチレンが60.0重量部、n-ブチルアクリレートが36.5重量部、メタクリル酸が3.5重量部、n-オクチルメルカプタンが1.0重量部の割合になった単量体混合液を加えると共に、ポリエステルワックス(WEP-5:日本油脂社製)を25.0重量部の割合で加え、これを85℃に加熱してワックスが溶解された単量体混合液を調製した。

【0105】

また、さらに別の反応フラスコに、イオン交換水540重量部にドデシルスルホン酸ナ

トリウムを 0.3 重量部溶解させた溶液を加え、これを 80℃ に昇温させた後、これに上記の第 1 ラテックスを固形分換算で 5.6 重量部加えると共に着色剤の C. I. ピグメントブルー 15-3 (東洋インキ社製) を 37.5 重量部加え、さらに上記のワックスが溶解された単量体混合液を加え、これをホモジナイザー (TK ホモミキサー: 特殊機化工業社製) により混合分散させて、乳化液を調製した。

【0106】

次いで、この乳化液に、イオン交換水 50 重量部に過硫酸カリウムを 1 重量部溶解させた溶液と、イオン交換水 150 重量部とを添加し、これを 80℃ に昇温して 3 時間重合させ、ワックスと着色剤とが含有された第 2 ラテックスを得た。

【0107】

その後は、上記の被覆用粒子 A1 の場合と同様にして、ワックスと着色剤とが含有された樹脂微粒子からなる被覆用粒子 A7 を得た。なお、この被覆用粒子 A7 におけるワックス含有量は 10 重量%、着色剤含有量は 15 重量%であり、個数平均粒径は 180 nm であった。

【0108】

なお、上記のようにして得た被覆用粒子 A1 ~ A7 における樹脂とワックスと着色剤との重量比率を下記の表 1 に示した。

【0109】

【表 1】

| 被覆用粒子 | 樹脂(重量%) | ワックス(重量%) | 着色剤(重量%) |
|-------|---------|-----------|----------|
| A1 | 93.1 | 6.9 | — |
| A2 | 100 | — | — |
| A3 | 90 | — | 10 |
| A4 | — | 100 | — |
| A5 | — | — | 100 |
| A6 | 93.1 | 5.0 | 2.0 |
| A7 | 75 | 10 | 15 |

【0110】

(実施例 1)

実施例 1 においては、ポリオキシプロピレン (2, 2) - 2, 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) プロパンと、ポリオキシエチレン (2, 0) - 2, 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) プロパンと、テレフタル酸とが 3 : 7 : 9 のモル比になるようにして、これらを重合開始剤のジブチル錫オキシドと一緒に、温度計とステンレス製の攪拌棒と流下式コンデンサーと窒素導入管とを取り付けたガラス製四つ口フラスコ内に入れ、これらを重合させて、ポリエステル系樹脂を得た。なお、このようにして得たポリエステル系樹脂は、数平均分子量 (Mn) が 3300、重量平均分子量 (Mw) / 数平均分子量 (Mn) が 4.2、ガラス転移温度 Tg が 68.5℃、軟化点 Tm が 110.3℃ であった。

【0111】

ここで、平均分子量については、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (807-I T 型: 日本分光工業社製) を用いて、カラム温度を 40℃ に保ちながら、キャリア溶媒をしてテトラヒドロフランを圧力 1 kg/cm² で流し、測定する試料 30 mg をテトラヒドロフラン 20 ml に溶解させ、この溶液 0.5 mg を上記のキャリア溶媒と一緒に上記の装置内に導入し、ポリスチレン換算により求めた。

【0112】

そして、上記のようにして得たポリエステル系樹脂を粗粉碎して、粒径が1mm以下になるようにした。

【0113】

次いで、このポリエステル系樹脂粒子と、シアン着色剤のC. I. ピグメントブルー 15-3（東洋インキ社製）とを7:3の重量比になるようにして加圧ニーダーに入れ、これらを120℃で1時間混練した後、これを冷却し、その後、ハンマーミルで粗粉碎して、シアン着色剤の含有量が30重量%になった顔料マスターバッチを得た。

【0114】

次いで、上記のポリエステル系樹脂粒子と、上記の顔料マスターバッチと、ポリエステルワックス（WEP-5：日本油脂社製）とを、ヘンシェルミキサーにより周速40m/secで180秒間かけて十分に混合した。ここで、上記のようにポリエステル系樹脂粒子と、顔料マスターバッチと、ポリエステルワックスとを混合させるにあたっては、ポリエステル系樹脂100重量部に対して、シアン着色剤のC. I. ピグメントブルー 15-3が7重量部、ポリエステルワックスが1重量部になるようにした。

【0115】

そして、上記の混合物を二軸押出混練機（PCM-30：池貝鉄工社製）により熔融・混練し、この混練物をプレスローラで2mmの厚さに圧延して、冷却ベルトにより冷却した後、これをフェザーミルにより粗粉碎した。その後、これを機械式粉碎機（KTM：川崎重工業社製）により粉碎し、さらにジェット粉碎機（IDS：日本ニューマチック工業社製）で微粉碎した後、ロータ型分級機（ティープレックス型分級機100ATP：ホソカワミクロン社製）を使用して分級し、体積平均粒径が6.5μmになったコア粒子を得た。なお、体積平均粒径については、コールターマルチサイザーII（コールタカウンタ社製）を使用し、アパチャーチューブ50μmを用いて測定した。

【0116】

次いで、このコア粒子100重量部に対して、前記のワックス含有樹脂微粒子からなる被覆用粒子A1を5重量部の割合で加え、これらをハイブリダイザーNHS-1（奈良機械製作所社製）を使用し、これらをローター回転数90m/sの条件で5分間混合させて、上記のコア粒子の表面に上記の被覆用粒子A1を付着させた。

【0117】

その後、熱風球形化装置（サーフュージングシステムSFS-3型：日本ニューマチック工業社製）を使用し、入口温度300℃、熱風との接触時間0.01秒の条件で、上記のように被覆用粒子A1が付着されたコア粒子を熱風処理し、乾式下において上記のコア粒子の表面に被覆用粒子A1を融着させ、コア粒子の表面にワックスが含有された第1被覆層を形成した。なお、このようにコア粒子の表面に第1被覆層が形成された粒子の体積平均粒径は6.1μm、平均円形度は0.94であった。

【0118】

ここで、平均円形度については、フロー式粒子像解析装置（FPIA-2000：シスメックス社製）を用い粒子を測定し、下記の式により平均円形度を算出した。

【0119】

平均円形度＝粒子の投影面積に等しい円の周囲長／粒子投影像の周囲長

【0120】

さらに、上記のように第1被覆層が形成されたコア粒子100重量部に対して、前記の樹脂微粒子だけからなる被覆用粒子A2を6重量部（コア粒子100重量部に対しては6.3重量部）の割合で加え、その後は、上記の被覆用粒子A1の場合と同様にして、乾式下において、この被覆用粒子A2を上記の第1被覆層の表面に融着させて第2被覆層を形成し、コア粒子の表面に上記の第1被覆層と第2被覆層とが形成されたトナー粒子を得た。なお、このトナー粒子の体積平均粒径は6.3μm、平均円形度は0.96であった。

【0121】

そして、上記のトナー粒子100重量部に対して、外添剤として、疎水性シリカ（H-2000：クラリアント社製）を0.5重量部、酸化チタン（STT30A：チタン工業

社製)を1.0重量部、体積平均粒径が $0.2\mu\text{m}$ のチタン酸ストロンチウムを1.0重量部の割合で添加し、これらをヘンシェルミキサーにより周速 40m/sec の条件で60秒間混合処理した後、目開き $90\mu\text{m}$ の篩でふるい、実施例1の静電荷像現像用トナーを得た。

【0122】

(実施例2)

実施例2においては、上記の実施例1と同様にして得たコア粒子100重量部に対して、前記の着色剤含有樹脂微粒子からなる被覆用粒子A3を5重量部の割合で加え、上記の実施例1の場合と同様にして、乾式下において、上記のコア粒子の表面に、被覆用粒子A2を融着させて着色剤が含有された第1被覆層を形成し、コア粒子の表面に第1被覆層だけが形成されたトナー粒子を得た。なお、このトナー粒子の体積平均粒径は $6.1\mu\text{m}$ 、平均円形度は0.97であった。

【0123】

そして、このトナー粒子に対し、上記の実施例1の場合と同様にして外添剤を添加させて、実施例2の静電荷像現像用トナーを得た。

【0124】

(実施例3)

実施例3においては、上記の実施例1と同様にして得たコア粒子100重量部に対して、前記のワックス微粒子からなる被覆用粒子A4を5重量部の割合で加え、上記の実施例1の場合と同様にして、乾式下において、上記のコア粒子の表面に上記の被覆用粒子A4を融着させた。

【0125】

そして、このようにワックス微粒子からなる被覆用粒子A4が融着されたコア粒子100重量部に対して、前記の樹脂微粒子だけからなる被覆用粒子A2を6重量部(コア粒子100重量部に対しては6.3重量部)加え、上記の実施例1における第2被覆層の場合と同様にして、乾式下において、上記の被覆用粒子A2を上記の被覆用粒子A4が付着されたコア粒子の表面に融着させて、ワックスを含有する第1被覆層を形成し、コア粒子の表面に第1被覆層だけが形成されたトナー粒子を得た。なお、このトナー粒子の体積平均粒径は $6.3\mu\text{m}$ 、平均円形度は0.98であった。

【0126】

その後は、このトナー粒子に対し、上記の実施例1の場合と同様にして外添剤を添加させて、実施例3の静電荷像現像用トナーを得た。

【0127】

(実施例4)

実施例4においては、上記の実施例1と同様にして得たコア粒子100重量部に対して、前記の着色剤微粒子からなる被覆用粒子A5を1重量部の割合で加えて、これらをメカノミル(岡田精工社製)を用い 2000rpm の条件で30分間処理して、乾式下において上記のコア粒子の表面に被覆用粒子A5を打ち込むようにして付着させた。

【0128】

次いで、このように被覆用粒子A5が付着されたコア粒子100重量部に対して、前記の樹脂微粒子だけからなる被覆用粒子A2を8重量部(コア粒子100重量部に対しては8.1重量部)の割合で加え、上記の実施例1の場合と同様にして、乾式下において、被覆用粒子A5が付着されたコア粒子の表面に被覆用粒子A2を融着させて、着色剤を含有する第1被覆層を形成し、コア粒子の表面に第1被覆層だけが形成されたトナー粒子を得た。なお、このトナー粒子の体積平均粒径は $6.3\mu\text{m}$ 、平均円形度は0.96であった。

【0129】

その後は、このトナー粒子に対し、上記の実施例1の場合と同様にして外添剤を添加させて、実施例4の静電荷像現像用トナーを得た。

【0130】

(実施例 5)

実施例 5 においては、上記の実施例 1 と同様にして得たコア粒子 100 重量部に対して、前記のワックス微粒子からなる被覆用粒子 A 4 を 1 重量部、前記の着色剤微粒子からなる被覆用粒子 A 5 を 1 重量部の割合で加え、上記の実施例 4 の場合と同様に、これらをメカノミルを用いて処理して、乾式下において上記のコア粒子の表面に被覆用粒子 A 4 と被覆用粒子 A 5 とを打ち込むようにして付着させた。

【0131】

次いで、このように被覆用粒子 A 4 と被覆用粒子 A 5 とが付着されたコア粒子 100 重量部に対して、前記の樹脂微粒子だけからなる被覆用粒子 A 2 を 8 重量部（コア粒子 100 重量部に対しては 8.2 重量部）の割合で加え、上記の実施例 1 の場合と同様に、乾式下において、この被覆用粒子 A 2 を上記の被覆用粒子 A 4 と被覆用粒子 A 5 とが付着されたコア粒子の表面に融着させて、ワックスと着色剤とを含有する第 1 被覆層を形成し、コア粒子の表面に第 1 被覆層だけが形成されたトナー粒子を得た。なお、このトナー粒子の体積平均粒径は $6.3\ \mu\text{m}$ 、平均円形度は 0.97 であった。

【0132】

その後は、このトナー粒子に対し、上記の実施例 1 の場合と同様にして外添剤を添加させて、実施例 5 の静電荷像現像用トナーを得た。

【0133】**(実施例 6)**

実施例 6 においては、上記の実施例 1 と同様にして得たコア粒子 100 重量部に対して、前記のワックスと着色剤とを含有する樹脂微粒子からなる被覆用粒子 A 6 を 5 重量部の割合で加え、上記の実施例 1 の場合と同様に、乾式下において上記のコア粒子の表面に上記の被覆用粒子 A 6 を融着させ、コア粒子の表面にワックスと着色剤とが含有された第 1 被覆層を形成した。

【0134】

そして、このように第 1 被覆層が形成されたコア粒子 100 重量部に対して、前記の樹脂微粒子だけからなる被覆用粒子 A 2 を 6.3 重量部加え、上記の実施例 1 の場合と同様に、乾式下において、この被覆用粒子 A 2 を上記の第 1 被覆層の表面に融着させて第 2 被覆層を形成し、コア粒子の表面に上記の第 1 被覆層と第 2 被覆層とが形成されたトナー粒子を得た。なお、このトナー粒子の体積平均粒径は $6.2\ \mu\text{m}$ 、平均円形度は 0.96 であった。

【0135】

その後は、このトナー粒子に対し、上記の実施例 1 の場合と同様にして外添剤を添加させて、実施例 6 の静電荷像現像用トナーを得た。

【0136】**(実施例 7)**

実施例 7 においては、上記の実施例 1 と同様にして得たコア粒子 100 重量部に対して、前記のワックス含有樹脂微粒子からなる被覆用粒子 A 1 を 8 重量部の割合で加え、上記の実施例 1 の場合と同様に、乾式下において、上記のコア粒子の表面に上記の被覆用粒子 A 1 を融着させてワックスが含有された第 1 被覆層を形成し、コア粒子の表面に第 1 被覆層だけが形成されたトナー粒子を得た。なお、このトナー粒子の体積平均粒径は $6.2\ \mu\text{m}$ 、平均円形度は 0.97 であった。

【0137】

そして、このトナー粒子に対し、上記の実施例 1 の場合と同様にして外添剤を添加させて、実施例 7 の静電荷像現像用トナーを得た。

【0138】**(実施例 8)**

実施例 8 においては、上記の実施例 1 と同様にして得たコア粒子 100 重量部に対して、前記のワックスと着色剤とを含有する樹脂微粒子からなる被覆用粒子 A 6 を 20 重量部の割合で加え、上記の実施例 1 の場合と同様に、乾式下において上記のコア粒子の表

面に上記の被覆用粒子 A 6 を融着させ、上記のコア粒子の表面に上記の被覆用粒子 A 1 を融着させてワックスと着色剤とが含有された第 1 被覆層を形成し、コア粒子の表面に第 1 被覆層だけが形成されたトナー粒子を得た。なお、このトナー粒子の体積平均粒径は $6.3\mu\text{m}$ 、平均円形度は 0.96 であった。

【0139】

そして、このトナー粒子に対し、上記の実施例 1 の場合と同様にして外添剤を添加させて、実施例 8 の静電荷像現像用トナーを得た。

【0140】

(実施例 9)

実施例 9 においては、上記の実施例 1 と同様にして得たコア粒子 100 重量部に対して、前記の着色剤含有樹脂微粒子からなる被覆用粒子 A 3 を 18 重量部の割合で加え、上記の実施例 1 の場合と同様にして、乾式下において、上記のコア粒子の表面に上記の被覆用粒子 A 3 を融着させて、コア粒子の表面に着色剤が含有された第 1 被覆層を形成した。

【0141】

そして、このように第 1 被覆層が形成されたコア粒子 100 重量部に対して、前記の樹脂微粒子だけからなる被覆用粒子 A 2 を 5.08 重量部（コア粒子 100 重量部に対しては 6 重量部）加え、上記の実施例 1 の場合と同様にして、乾式下において、上記の被覆用粒子 A 2 を上記の第 1 被覆層の表面に融着させて第 2 被覆層を形成し、コア粒子の表面に上記の第 1 被覆層と第 2 被覆層とが形成されたトナー粒子を得た。なお、このトナー粒子の体積平均粒径は $6.4\mu\text{m}$ 、平均円形度は 0.97 であった。

【0142】

その後は、このトナー粒子に対し、上記の実施例 1 の場合と同様にして外添剤を添加させて、実施例 9 の静電荷像現像用トナーを得た。

【0143】

(実施例 10)

実施例 10 においては、上記の実施例 1 と同様にして得たコア粒子 100 重量部に対して、前記のワックスと着色剤とを含有する被覆用粒子 A 7 を 20 重量部の割合で加え、上記の実施例 1 の場合と同様にして、乾式下において、上記のコア粒子の表面に上記の被覆用粒子 A 7 を融着させて、コア粒子の表面にワックスと着色剤とが含有された第 1 被覆層を形成した。

【0144】

そして、このように第 1 被覆層が形成されたコア粒子 100 重量部に対して、前記の樹脂微粒子だけからなる被覆用粒子 A 2 を 4.17 重量部（コア粒子 100 重量部に対しては 5 重量部）加え、上記の実施例 1 の場合と同様にして、乾式下において、上記の被覆用粒子 A 2 を上記の第 1 被覆層の表面に融着させて、この第 1 被覆層の表面に樹脂だけからなる第 2 被覆層が形成されたトナー粒子を得た。なお、このトナー粒子の体積平均粒径は $6.4\mu\text{m}$ 、平均円形度は 0.97 であった。

【0145】

その後は、このトナー粒子に対し、上記の実施例 1 の場合と同様にして外添剤を添加させて、実施例 10 の静電荷像現像用トナーを得た。

【0146】

(比較例 1)

比較例 1 においては、上記の実施例 1 と同様にして得たコア粒子に表面に被覆層を設けないようにし、このコア粒子をそのままトナー粒子として使用した。なお、このトナー粒子の体積平均粒径は $6.3\mu\text{m}$ 、平均円形度は 0.92 であった。

【0147】

そして、このトナー粒子に対し、上記の実施例 1 の場合と同様にして外添剤を添加させて、比較例 1 の静電荷像現像用トナーを得た。

【0148】

(比較例 2)

比較例 2 においては、上記の実施例 1 と同様にして得たコア粒子 100 重量部に対して、前記の樹脂微粒子だけからなる被覆用粒子 A 2 を 10 重量部加え、上記の実施例 1 の場合と同様にして、乾式下において、上記のコア粒子の表面に上記の被覆用粒子 A 2 を融着させて、コア粒子の表面に樹脂だけの第 1 被覆層が形成されたトナー粒子を得た。なお、このトナー粒子の体積平均粒径は $6.3 \mu\text{m}$ 、平均円形度は 0.97 であった。

【0149】

そして、このトナー粒子に対し、上記の実施例 1 の場合と同様にして外添剤を添加させて、比較例 2 の静電荷像現像用トナーを得た。

【0150】

(比較例 3)

比較例 3 においては、攪拌装置と冷却管と温度センサーとを備えた反応器内に、上記の実施例 1 と同様にして得たコア粒子 100 重量部とドデシルスルホン酸ナトリウム 1 重量部と蒸留水 480 重量部とを入れ、これらを攪拌させてコア粒子を分散させた。

【0151】

そして、このコア粒子を分散液に、前記のワックス含有樹脂微粒子からなる被覆用粒子 A 1 の分散液を固形分換算で 5 重量部添加し、これらを攪拌しながら 70°C に昇温させた後、50 重量%塩化マグネシウム水溶液 40 重量部を添加し、これを 70°C で 20 分間保持した。

【0152】

そして、これに樹脂微粒子からなる被覆用粒子 A 2 の分散液を固形分換算で 6.3 重量部添加し、これを 75°C まで昇温させた後、これに 50 重量%の塩化マグネシウム水溶液 40 重量部を添加し、これを 75°C で 1.5 時間保持した。

【0153】

その後、これに 20 重量%塩化ナトリウム水溶液 120 重量部を添加し、これを 92°C まで昇温させて 1 時間保持した後、これを室温まで冷却させて濾過し、蒸留水を用いて洗浄を数回繰り返した後、これを乾燥させて、湿式下において、上記の実施例 1 の場合と同様の第 1 被覆層と第 2 被覆層とが形成されたトナー粒子を得た。なお、このトナー粒子の体積平均粒径は $6.2 \mu\text{m}$ 、平均円形度は 0.97 であった。

【0154】

その後は、このトナー粒子に対し、上記の実施例 1 の場合と同様にして外添剤を添加させて、比較例 3 の静電荷像現像用トナーを得た。

【0155】

ここで、上記の実施例 1～10 及び比較例 1～3 の各静電荷像現像用トナーにおいて、各被覆層に用いた被覆用粒子の種類と各被覆用粒子のコア粒子 100 重量部に対する割合 X (重量部)、全被覆層中におけるワックスの含有量 W a (重量%)、全被覆層中における着色剤の含有量 W b (重量%)、コア粒子 100 重量部に対する全被覆層の割合 X t (重量部) 及び被覆層の形成条件を下記の表 2 に示した。

【0156】

【表 2】

| | コア粒子(樹脂100重量部) | | 第1被覆層 | | 第2被覆層 | | W _a (重量部) | W _b (重量部) | X _t (重量部) | 被覆層 形成条件 |
|--------|----------------|--------|----------|---------|-------|--------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------|
| | コア粒子重量部 | 着色剤重量部 | 被覆用粒子 | X(重量部) | 被覆用粒子 | X(重量部) | | | | |
| 実施例 1 | 1 | 7 | A1 | 5 | A2 | 6.3 | 3.1 | — | 11.3 | 乾式 |
| 実施例 2 | 1 | 7 | A3 | 5 | — | — | — | 10 | 5 | 乾式 |
| 実施例 3 | 1 | 7 | A4+A2 | 5+6.3 | — | — | 44.2 | — | 11.3 | 乾式 |
| 実施例 4 | 1 | 7 | A5+A2 | 1+8.1 | — | — | — | 11 | 9.1 | 乾式 |
| 実施例 5 | 1 | 7 | A4+A5+A2 | 1+1+8.2 | — | — | 9.8 | 9.8 | 10.2 | 乾式 |
| 実施例 6 | 1 | 7 | A6 | 5 | A2 | 6.3 | 2.2 | 0.9 | 11.3 | 乾式 |
| 実施例 7 | 1 | 7 | A1 | 8 | — | — | 7 | — | 8 | 乾式 |
| 実施例 8 | 1 | 7 | A6 | 20 | — | — | 5 | 2 | 20 | 乾式 |
| 実施例 9 | 1 | 7 | A3 | 18 | A2 | 6 | — | 7.5 | 24 | 乾式 |
| 実施例 10 | 1 | 7 | A7 | 20 | A2 | 5 | 8 | 12 | 25 | 乾式 |
| 比較例 1 | 1 | 7 | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 比較例 2 | 1 | 7 | A2 | 10 | — | — | — | — | 10 | 乾式 |
| 比較例 3 | 1 | 7 | A1 | 5 | A2 | 6.3 | 3.1 | — | 11.3 | 湿式 |

【0157】

次に、上記のようにして製造した実施例 1～10 及び比較例 1～3 の各静電荷像現像用

トナーについて耐熱性の評価を行い、その結果を下記の表3に示した。なお、耐熱性の評価については、各トナー10gをそれぞれ50℃の高温下において24時間放置した後、各トナーの状態を目視により観察し、凝集物が全く見られない場合を○、凝集物が10個未満の場合を△、凝集物が10個以上の場合を×で示した。

【0158】

また、上記の実施例1～10及び比較例1～3の各静電荷像現像用トナーをキャリアと混合させてトナー濃度が6重量%になった現像剤を用い、帯電安定性、定着性、耐剥離性、耐オフセット性、耐ストレス性及び画像濃度の評価を行い、その結果を下記の表3に示した。

【0159】

ここで、キャリアとしては、下記のようにして製造したものをを用いるようにした。

【0160】

攪拌器とコンデンサーと温度計と窒素導入管と滴下装置とを備えたフラスコ内にメチルエチルケトンに100重量部を加え、これにメチルエチルケトン100重量部にメチルメタクリレート36.7重量部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート5.1重量部、3-メタクリロキシプロピルトリス(トリメチルシロキシ)シラン58.2重量部、1,1'-アゾビス(シクロヘキサノン-1-カルボニトリル)を1重量部の割合で溶解させた溶液を、窒素雰囲気下において80℃で2時間かけて滴下し、これを5時間熟成させて樹脂溶液を得た。

【0161】

そして、この樹脂溶液に対して、架橋剤としてイソホロンジイソシアネート/トリメチロールプロパンアダクト(IPDI/TPM系; NCO%=6.1%)を加えて、樹脂のOHと架橋剤のNCOのモル比率が1:1になるように調製した後、メチルエチルケトンで希釈して固形分が3重量%になったコート用の樹脂溶液を調製した。

【0162】

そして、コア材として、体積平均粒径が30μmの焼成フェライト粉を用い、このコア材に対して上記のコート用の樹脂溶液を被覆樹脂量が1.5重量%になるようにスピラコーター(岡田精工社製)により塗布し、これを乾燥させた後、熱風循環式オーブン中において、160℃で1時間焼成してキャリアを得た。なお、このキャリアの体積平均粒径は36μm、電気抵抗は約 $3 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

【0163】

そして、上記の各静電荷像現像用トナーの帯電安定性を評価するにあたっては、上記のように調製した各現像剤を、低温低湿環境(10℃、15%)で24時間保管させた現像剤30gと、高温高湿環境(30℃、85%)で24時間保管させた現像剤30gとを、それぞれ50ccのポリエチレン容器に入れ、ボールミルにより120rpmで5分間攪拌させた後、ブローオフ法により各静電荷像現像用トナーの帯電量を測定し、低温低湿環境条件で保管した場合と、高温高湿環境条件で保管した場合における各トナーの帯電量の差を求め、この差の絶対値が $7 \mu\text{C/g}$ 未満である場合を○、この差の絶対値が $7 \mu\text{C/g}$ 以上、 $8 \mu\text{C/g}$ 未満である場合を△、この差の絶対値が $8 \mu\text{C/g}$ 以上である場合を×で示した。

【0164】

また、上記の各静電荷像現像用トナーの耐剥離性を評価するにあたっては、オイルレス定着器を備えた市販のデジタル複写機(DIALTA Di350:ミノルタ社製)に上記の各現像剤を使用し、定着温度を120℃～170℃の範囲において2℃刻みで変化させながら、それぞれトナーの付着量が 2.0 mg/cm^2 になった $1.5 \text{ cm} \times 1.5 \text{ cm}$ のベタ画像を記録紙に定着させ、この画像部分の中央で記録紙を折り曲げて画像の剥離を目視により調べた。そして、画像が若干剥離した時の定着温度と、画像が全く剥離しない下限の定着温度との間の温度を定着下限温度とし、定着下限温度が142℃未満の場合を◎、定着下限温度が142℃以上、146℃未満である場合を○、定着下限温度が146℃以上、152℃未満で実用上問題がない場合を△、定着下限温度が152℃以上で実

用上問題がある場合を×で示した。

【0165】

また、上記の各静電荷像現像用トナーの耐オフセット性を評価するにあたっては、上記の各現像剤を上記のデジタル複写機（DIALTA Di350：ミノルタ社製）に使用し、定着システム速度を1/2にし、定着温度を130℃～190℃の範囲において、5℃刻みで変化させながらそれぞれハーフトーン画像を複写し、オフセットの状態を目視で観察し、オフセットが発生する温度を測定して、オフセット発生温度が168℃以上である場合を◎、オフセット発生温度が160℃以上、168℃未満である場合を○、オフセット発生温度が155℃以上、160℃未満で実用上問題がない場合を△、オフセット発生温度が155℃未満で実用上問題がある場合を×で示した。

【0166】

また、上記の各静電荷像現像用トナーの耐ストレス性を評価するにあたっては、上記の各現像剤を上記のデジタル複写機（DIALTA Di350：ミノルタ社製）に使用し、白紙画像を連続して10万枚プリントした後、トナーの微粉が感光体の表面に付着したかを調べ、トナーの微粉が付着しなかった場合を○、トナーの微粉が薄層状ではないが一部付着していた場合を△、トナーの微粉が薄層状に付着した場合を×で示した。

【0167】

また、上記の各静電荷像現像用トナーの画像濃度の評価を行うにあたっては、上記の複写機を用いてそれぞれトナー付着量が2.0mg/cm²になった1.5cm×1.5cmのベタ画像を複写し、得られた画像の反射濃度I.Dをマクベス反射濃度計（グレッグマクベス社製）を用いて測定し、I.Dが1.4以上の場合を◎、I.Dが1.3以上1.4未満の場合を○、I.Dが1.1以上1.3未満の場合を○、I.Dが1.1未満の場合を×で示した。

【0168】

【表3】

| | 耐熱性 | 帯電安定性 | 耐剥離性 | 耐オフセット性 | 耐ストレス性 | 画像濃度 |
|-------|-----|-------|------|---------|--------|------|
| 実施例1 | ○ | ○ | ◎ | ◎ | ○ | ○ |
| 実施例2 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ◎ |
| 実施例3 | ○ | ○ | ◎ | ◎ | ○ | ○ |
| 実施例4 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ◎ |
| 実施例5 | ○ | ○ | ◎ | ◎ | ○ | ◎ |
| 実施例6 | ○ | ○ | ○ | ◎ | ○ | ◎ |
| 実施例7 | ○ | ○ | ◎ | ◎ | ○ | ○ |
| 実施例8 | ○ | ○ | ◎ | ◎ | ○ | ○ |
| 実施例9 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ◎ |
| 実施例10 | ○ | ○ | ◎ | ◎ | ○ | ◎ |
| 比較例1 | △ | × | × | ○ | × | ○ |
| 比較例2 | ○ | ○ | × | △ | ○ | △ |
| 比較例3 | △ | △ | ○ | ◎ | △ | ○ |

【0169】

この結果から明らかなように、コア粒子の表面に、乾式下においてワックスや着色剤を含む被覆層を形成した実施例1～10の各静電荷像現像用トナーにおいては、耐熱性、帯

電安定性、耐剥離性、耐オフセット性、耐ストレス性及び画像濃度が何れも良好であった。

【 0 1 7 0 】

これに対して、コア粒子の表面に被覆層を形成していない比較例 1 の静電荷像現像用トナーにおいては、耐熱性、帯電安定性、耐剥離性及び耐ストレス性が低下しており、またコア粒子の表面に樹脂だけの被覆層を形成した比較例 2 の静電荷像現像用トナーにおいては、耐剥離性、耐オフセット性及び画像濃度が低下しており、またコア粒子の表面にワックスや着色剤を含む樹脂からなる被覆層を湿式下において形成した比較例 3 の静電荷像現像用トナーにおいては、耐熱性、帯電安定性及び耐ストレス性が低下していた。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 トナーに添加されたワックスや着色剤の機能が十分に発揮されるようにすると共に、トナーに水分や分散剤等が残留することがなく、帯電安定性等にも優れた静電荷像現像用トナーが得られるようにする。

【解決手段】 少なくとも樹脂と着色剤とを含むコア粒子の表面に被覆層が形成された静電荷像現像用トナーにおいて、上記のコア粒子の表面に、樹脂中にワックスと着色剤とから選択される少なくとも 1 つが含まれる被覆層を乾式下において形成した。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 4 1 9 8 1 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [3 0 3 0 0 0 3 7 2]

1. 変更年月日 2 0 0 3 年 1 0 月 1 日

[変更理由] 名称変更

住所変更

住 所 東京都千代田区丸の内一丁目 6 番 1 号

氏 名 コニカミノルタビジネステクノロジーズ株式会社